

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1974

Том (A) XVI

№ 2

УДК 541.64:536.4

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ  
ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЕЙ

*В. И. Грачев, И. Б. Клименко, Л. В. Смирнов,  
А. Ф. Гладких*

Методом ИК- и УФ-спектроскопии изучена кинетика термоокислительной деструкции поливинилового спирта (ПВС) и поливинилбутиралей различной степени замещения. Показано, что с увеличением содержания в ПВС бутиральных звеньев длина образующихся полиеновых систем при термообработке уменьшается. Скорость образования полиеновых систем и карбонилов в поливинилбутиралях существенно зависит от содержания бутиральных групп и температуры обработки. Процесс образования этих систем можно разбить на два периода, характеризующихся различными скоростями.

В опубликованных работах по фото-, гамма- и термодеструкции [1–5], а также стабилизации [6] и пиролизу [7–9] поливинилбутиралей (ПВБ) исследовали деструкцию при 100–800° методами газовой хроматографии, ИК- и УФ-спектроскопии. Однако до настоящего времени нет четкого представления о механизме термодеструкции ПВБ, недостаточно изучена кинетика процесса.

Цель данной работы — изучение кинетики термоокислительной деструкции на начальных стадиях термообработки ПВБ различной степени замещения; одновременно для сравнения изучали и кинетику термодеструкции поливинилового спирта (ПВС).

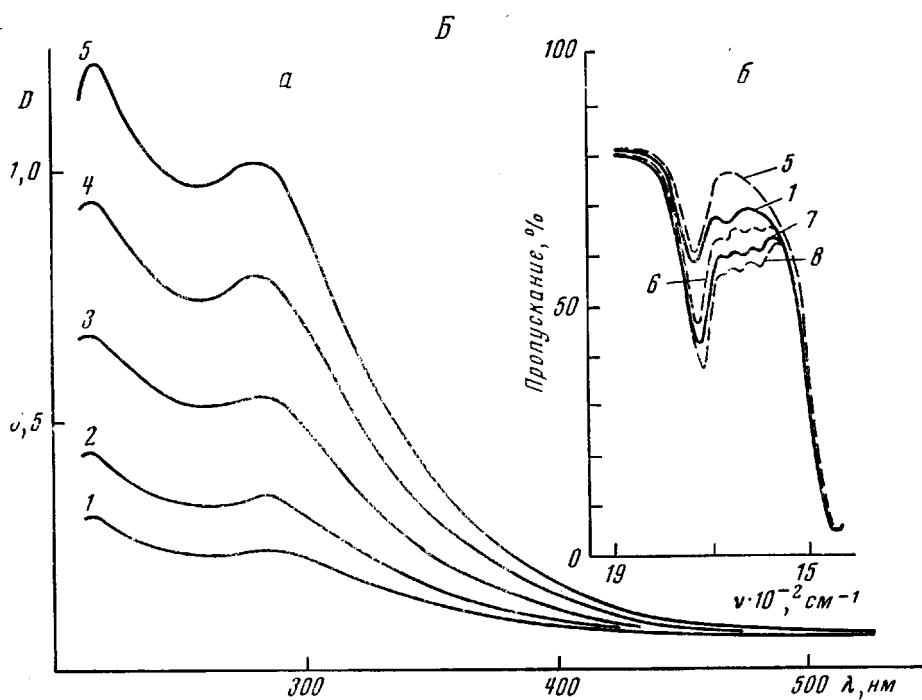
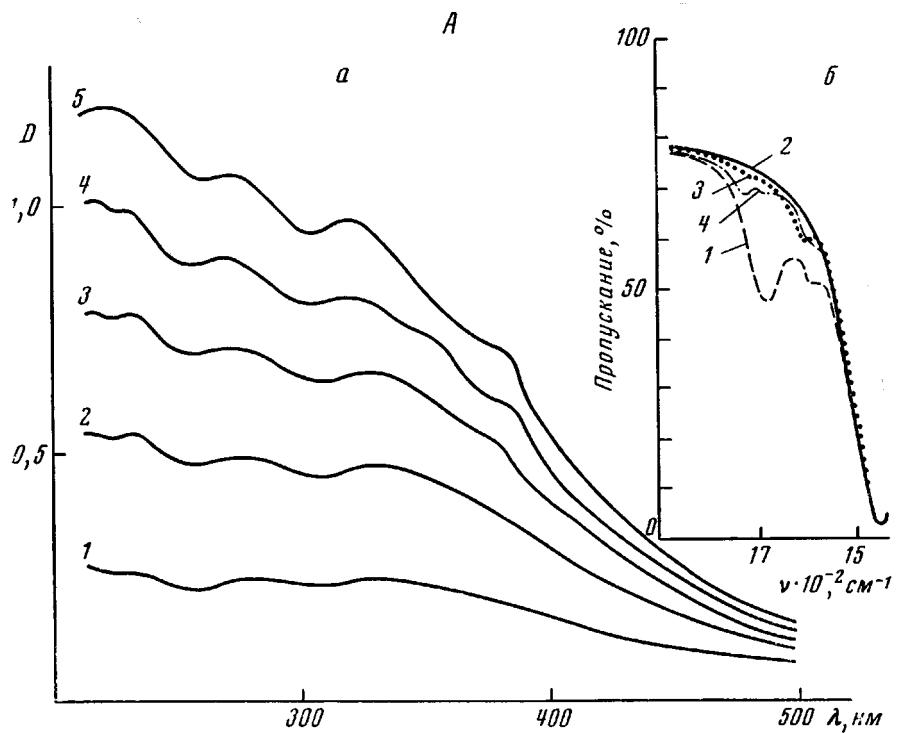
Экспериментальная часть

Ниже приведены некоторые характеристики ПВС и ПВБ

Полимер	ПВС	Б-20	Б-40	Б-50	Б-60
Степень замещения					
ПВС масляным					
альдегидом, мол. %	0	19,98	41,96	53,47	65,75
Степень полимеризации	1400	900	1400	1400	1600

Более подробные характеристики исследуемых образцов ПВС и ПВБ приведены в [10]. Полимеры исследовали в виде пленок, полученных обычным формованием в стеклянных кюветах [10]. Для снятия УФ- и ИК-спектров приготавливали пленки толщиной  $20 \pm 1 \text{ мкм}$ . Термообработку пленок, фиксированных в кассетах, производили в термостате при 100–150°. Для данного полимера при заданной температуре обработки все спектры снимали с одной пленки, т. е. производили многостороннее прогревание одной пленки.

УФ-спектры снимали на спектрофотометре СФ-4 в области 210–500 нм. ИК-спектры снимались на спектрофотометре UR-20 в области 1500–1900 см<sup>-1</sup>. При вычислении оптической плотности интенсивность полос поглощения отсчитывали от базовой линии, проведенной между точками наименьшего наложения полос [11]. Метод электронной спектроскопии использован нами для исследования механизма



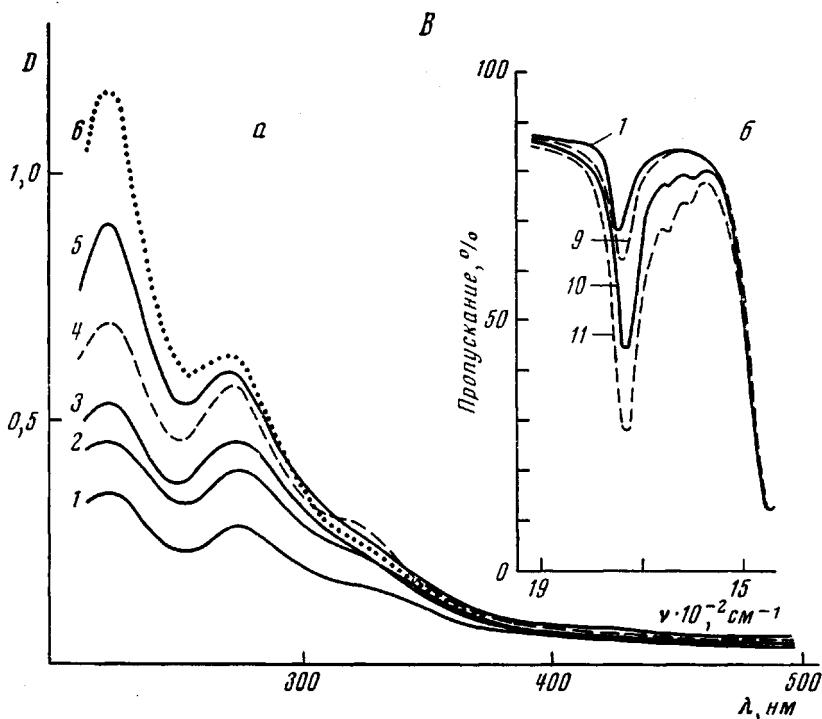


Рис. 1. УФ-(*a*) и ИК-спектры (*b*) пленок ПВС (*A*), Б-20 (*B*) и Б-40 (*B*), термообработанных при 150°:

*a*: продолжительность термообработки 1 (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4), 5 (5) и 6 час (6); *b*: 1 — до термообработки; 2, 5 — 1, 3 — 4, 4, 8 — 14; 6 — 10, 7 — 12, 9 — 3, 10 — 5 и 11 — 8 час. термообработки

и кинетики образования и развития систем сопряженных связей, так как электронные спектры обладают высокой чувствительностью к выявлению подобных систем, возникающих в процессе термической деструкции полимеров.

### Результаты и их обсуждение

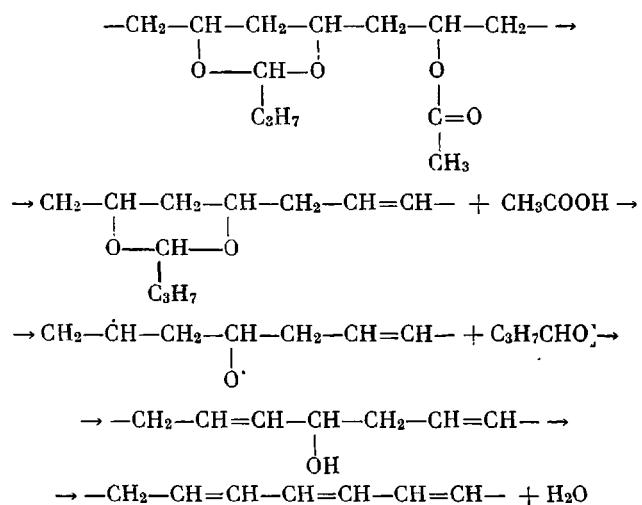
Как видно из рис. 1A, *a*, в УФ-спектрах ПВС обнаруживается ряд полос поглощения, свидетельствующих о том, что в полимере образуются полиеновые участки с числом сопряженных связей от 2 до 6. Полосы поглощения 230–234 и 276–286 нм по литературным данным могут быть полосами диенов и триенов соответственно или этен- и диенкарбонилов. В ИК-спектре ПВС (рис. 1, *b*) имеются полосы 1575  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ ) и 1660  $\text{cm}^{-1}$  (бон остаточной воды). Прогревание пленки до 4 час приводит к появлению в ИК-спектре слабой полосы 1600  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  в сопряженных диенах и триенах). Дальнейший прогрев сопровождается образованием полиенов (плечо 1590  $\text{cm}^{-1}$ ), полиеновых альдегидов (полоса 1685  $\text{cm}^{-1}$ ) и насыщенных кетонов (полоса 1720  $\text{cm}^{-1}$ ). Учитывая, что мольный коэффициент поглощения  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  значительно больше, чем для полос  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ , и сравнивая интенсивности полос на рис. 1A, *b*, можно предположить, что при обработке в течение 4–5 час. при 150° в ПВС карбонильные группы практически не образуются. Следовательно, в УФ-спектрах ПВС полосы поглощения 230–234 и 276–286 нм (рис. 1A, *a*) являются полосами поглощения диенов и триенов.

В УФ-спектрах термообработанных при 150° пленок Б-20 (рис. 1B, *a*) проявляется полоса поглощения 282 нм, интенсивность которой определяется наложением интенсивных полос триенов и полосы диеновых карбонилов. Кроме этой полосы, имеется несколько хуже разрешенная в области 218–220 нм полоса диенов, в интенсивность которой некоторый вклад

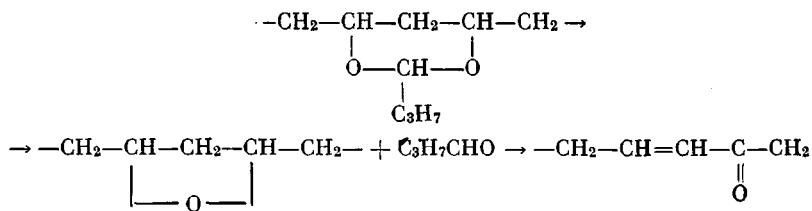
вносит полоса этенового карбонила. В отличие от УФ-спектров ПВС в данном случае в длинноволновой области заметных максимумов нет. Следовательно, даже небольшое содержание бутиральных колец в Б-20 резко ограничивает рост в длину образующихся полиеновых участков. Это обстоятельство, по-видимому, может служить косвенным доказательством статистического распределения бутиральных колец вдоль цепи полимера.

В ИК-спектрах Б-20 (рис. 1Б, б) до термообработки наблюдается полоса  $1665 \text{ см}^{-1}$  (бон остаточной воды) и полоса  $1730 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{с=о}}$  в ацетатных группах). Прогревание в течение 1 часа приводит к удалению воды из пленки и незначительному уменьшению интенсивности полосы  $\nu_{\text{с=о}}$  за счет отщепления ацетатных групп. Дальнейшее прогревание пленки сопровождается образованием в полимере  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных кетонов (полоса  $1665 \text{ см}^{-1}$ ) изолированных двойных связей ( $1635 \text{ см}^{-1}$ ), дипенонов и триенов (полоса  $1610 \text{ см}^{-1}$ ) и насыщенных кетонов ( $1720 \text{ см}^{-1}$ ), на что указывает рост интенсивности вышеуказанных полос.

Принято считать, что процесс деструкции ацеталей в присутствии кислорода воздуха идет по радикальному механизму [12]. При нахождении рядом бутирального звена и звена винилацетата деструкция может протекать с образованием диена и одиночной двойной связи по следующей схеме:



Образование этенкарбонильного соединения может быть представлено следующей схемой:



Деструкция рядом расположенных бутиральных звеньев может происходить с образованием тетраенов, однако по данным УФ-спектров их количество незначительно (рис. 1).

В УФ-спектрах термообработанных пленок Б-40 (рис. 1B, a) наблюдается три полосы поглощения: 224, 276 и 324 нм. Оптическая плотность полосы 324 нм в первые 4 часа растет, а затем начинает уменьшаться. С большой достоверностью эту полосу можно отнести к тетраенам, которые в дальнейшем вследствие окисления преобразуются преимущественно в

диен и этилкарбонилы (спектры 5 и 6). В электронных спектрах Б-20 эта полоса не проявляется, по-видимому, ввиду сильной интенсивности соседней полосы 282 нм.

В ИК-спектрах Б-40 (рис. 1В, б) мы отмечаем более быстрый рост, чем для Б-20, полосы  $\nu_{C=O}$  при 1730 см<sup>-1</sup>, что, очевидно, объясняется большей скоростью деструкции бутиральных колец с увеличением их содержания в полимере. Сдвиг полосы поглощения  $\nu_{C=O}$  до 1730 см<sup>-1</sup> (по сравнению с полосой 1720 см<sup>-1</sup> в Б-20), возможно, связан с присутствием масляного альдегида, образующегося при разрыве бутиральных колец.

Полоса поглощения 1635 см<sup>-1</sup> в ИК-спектрах Б-40 может быть отнесена к  $\nu_{C=C}$  изолированных групп, а полоса 1600 см<sup>-1</sup> к  $\nu_{C=C}$  в диенах и триенах.

Сравнивая УФ-спектры Б-50 и Б-60 с уже рассмотренными выше для Б-20 и Б-40, можно заметить дальнейшую эволюцию этих спектров: в

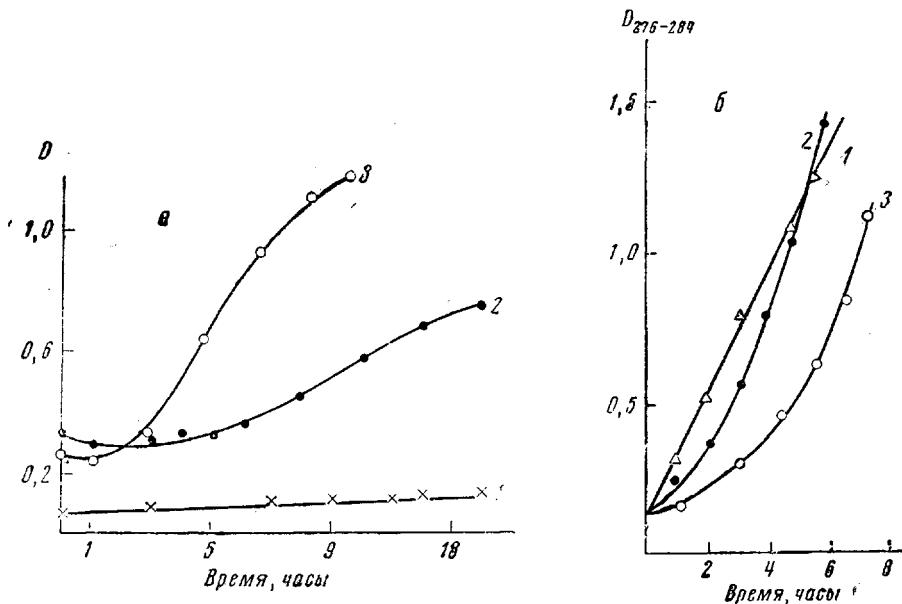


Рис. 2. Изменение оптической плотности полосы  $\nu_{C=O}$  в ИК-спектрах (а) и полосы 276–284 нм в УФ-спектрах (б) ПВС (1), Б-20 (2) и Б-40 (3) в процессе термообработки при 150°

длинноволновой области отсутствуют полосы поглощения, резко выделяется лишь одна полоса 224 нм, соответствующая этилкарбонилу. Таким образом, с ростом содержания бутиральных колец в цепях макромолекул естественно сокращается возможность образования не только полиенов, но даже триенов, диенов и диеновых карбонилов.

**Кинетика деструкции.** Как видно из рис. 2, а (кривая 1), карбонильные группы в ПВС образуются в незначительном количестве и с малой скоростью. Существенное различие в ходе кривых 2 и 3 естественно приписать роли кислорода ацетальных группировок. С увеличением содержания бутиральных колец, как видно из сравнения кривых 2 и 3 (рис. 2, а), окислительные процессы становятся более интенсивными. Обращает на себя внимание, что начальный период термодеструкции характеризуется малой скоростью образования кислородсодержащих группировок: в Б-20 в первые 5 час, в Б-40 – в первые 2 часа.

Из сравнения этих кривых изменения оптической плотности полосы 276–284 нм на УФ-спектрах (рис. 2, б) видно, что в начальный период скорость роста оптической плотности указанной полосы в ПВС выше, чем у Б-20, а у Б-20 выше, чем у Б-40, при этом в ПВС эта скорость практи-

чески постоянна. По мере увеличения времени обработки скорость роста рассматриваемой полосы у бутиралий все возрастает и становится больше, чем у ПВС. Как было указано выше, рост оптической плотности полосы 276–284 нм связан с образованием в цепи полимера триенов и очень небольшого количества диенкарбонилов. Так как вероятность образования полиеновых участков в бутиралях меньше, чем в ПВС, и уменьшается с увеличением степени замещения, то естественно, что в начальный период скорость роста оптической плотности этой полосы в ПВБ значительно ниже, чем у ПВС. С увеличением времени прогревания существенный вклад в интенсивность этой полосы начинают вносить диенкарбонили, и скорость роста оптической плотности полосы 276–284 нм возрастает. Более длительный индукционный период у Б-40 связан с малой скоростью образования полиенов в этом полимере.

Ленинградский институт текстильной  
и легкой промышленности  
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию:  
22 V 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. З. И. Кириллова, Е. Н. Матвеева, А. А. Ванштейдт, Пласт. массы, 1959, № 2, 4.
2. Г. С. Попова, Е. В. Шувалова, Изв. АН СССР, серия физич., 23, 1205, 1959.
3. Z. Jedliński, Z. Hipp, Roczn. chem., 40, 257, 1966.
4. Т. В. Крейцер, Диссертация, 1967.
5. Т. В. Крейцер, Ж. прикл. спектроскопии, 7, 213, 1967.
6. Э. И. Кириллова, Е. Н. Матвеева, Т. Г. Потапенко, Ф. Ю. Рачинский, Н. М. Словачевский, Пласт. массы, 1961, № 5, 15.
7. D. Braun, G. Vogendorfge, Farbe und Lack, 69, 820, 1963.
8. F. Sadowski, E. Kuhn, Farbe und Lack, 69, 267, 1963.
9. O. I. Maueg, Farbe und Lack, 68, 853, 1962.
10. В. И. Грачев, И. Б. Клименко, А. Ф. Гладких, Л. В. Смирнов, Высокомолек. соед., Б14, 462, 1972.
11. I. Kobayashi, S. Okajima, A. Narita, J. Appl. Polymer Sci., 11, 2515, 1967.
12. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, т. 1, Изд-во АН СССР, 1960, стр. 413.